Ueber

die aus aliphatischen Säurechloriden durch Einwirkung von Natrium entstehenden Producte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

eingereicht bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

am 13. Juni 1893

von

Franz August Basse

aus Bonn.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1893.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Klinger im Sommer-Semester 1891 begonnen und gegen Schluss des Sommer-Semesters 1892 beendigt.

Freudig ergreife ich die Gelegenheit, an dieser Stelle meinen hochgeehrten Lehrern, Herrn Geh. Regierungs-Rath Prof. Dr. Aug. Kekulé, Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, ganz besonders aber Herrn Prof. Dr. H. Klinger, für die freundliche Unterstützung und Leitung meiner Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gerhardt[1]) war der Erste, welcher auf ein Säurechlorid ein Metall einwirken liess, und zwar offenbar in der Absicht, dadurch das sauerstoffhaltige Radical der betreffenden Säure zu erhalten. Er erwärmte Chloracetyl mit Zink gelinde in einer verschlossenen Röhre und erwartete wohl, hierdurch zu dem Radical der Essigsäure, dem *Acetyl*, zu gelangen.

$$\left.\begin{matrix}CH^3COCl\\CH^3COCl\end{matrix}\right\} + Zn = ZnCl^2 + \left.\begin{matrix}CH^3CO\\CH^3CO\end{matrix}\right\}$$

Indessen verlief die Reaktion nicht in der gewünschten Weise; etwas näheres darüber gibt jedoch Gerhardt nicht an.

Einen anderen Weg zur Darstellung der sauerstoffhaltigen Säureradicale hatte Gerhardt[2]) schon früher einmal vorgeschlagen. Er hatte durch Einwirkung von Säurechloriden auf Salze der entsprechenden Säuren die sogenannten wasserfreien Säuren dargestellt, Verbindungen, die wir jetzt als Säureanhydride bezeichnen. So hatte er z. B. aus dem Chloride und dem Kaliumsalze der Essigsäure Essigsäureanhydrid gewonnen, eine Umsetzung, welche er durch folgendes Schema ausdrückte:

$$\left.\begin{matrix}CH^3COCl\\CH^3COOK\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH^3CO\\CH^3CO\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

---

1) Annal. Chem. Pharm. 87 (1853) 71.

2) Annal. Chem. Pharm. 82 (1852) 127; 83 (1852) 112; 87 (1853) 57, 149.

Auf Grund dieser Erfahrungen sagte er voraus[1]): „dass man das *Acetyl* und die sauerstoffhaltigen Gruppen, welche sich wie Wasserstoff verhalten *(die sauerstoffhaltigen organischen Radicale)*, erhalten wird, indem man entsprechende Chlorverbindungen auf Verbindungen einwirken lässt, welche aus einem Aldehyd durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Metall entstehen (z. B. die oben besprochene Chlorverbindung C^2H^3OCl auf die Verbindung $[C^2H^3O]K$)."

Nicht Gerhardt selbst, aber ein Schüler von ihm, Chiozza, hat diese Voraussage durch den Versuch geprüft. Chiozza[2]) stellte das *Cumyl* dar, dessen Eigenschaften er in einer Abhandlung, betitelt *„Ueber sauerstoffhaltige Radicale"*, beschreibt. Er sagt darin „die neueren Untersuchungen Gerhardt's über die wasserfreien einbasischen Säuren haben es ausser Zweifel gestellt, dass die Säuren die sauerstoffhaltige Gruppe verdoppelt in sich enthalten, welche in den gewöhnlichen Säuren einfach enthalten sind", und weiter, das Verfahren, nach welchem die wasserfreien Säuren entstehen „liess auch auf die Darstellung der Radicale selbst hoffen." Chiozza wandte nun zu seinem Versuche die ziemlich leicht zugängliche Kaliumverbindung des *Cuminols* an und liess hierauf *Cuminylchlorid* einwirken. Er erhielt so die von ihm *Cumyl* genannte Verbindung und schildert dessen Entstehung durch folgende Gleichung

$$\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ K \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Gerhardt's Voraussage hatte sich demnach vollkommen bestätigt.

---

1) Annal. Chem. Pharm. **83** (1852) 115, 116.

2) Annal. Chem. Pharm. **84** (1852) 102 aus Compt. rend. **35**, 225.

Dieser Untersuchung folgte nun im Jahre 1861 eine Arbeit von Freund [1]), ebenfalls betitelt „Ueber sogenannte sauerstoffhaltige Radicale.“ Freund leitete bei seinen Versuchen der, eingangs erwähnte, Gedanke Gerhardt's, durch Metalle Säurechloriden das Chlor zu entziehen. Da aber, wie oben dargethan, ein dahin zielender Versuch Gerhardt's [2]) bei Anwendung von Zink resultatlos verlaufen war, so bediente sich Freund des Natriums, und zwar wendete er sowohl metallisches Natrium, als auch Natriumamalgam an. Er setzte voraus, dass auf diese Weise zuerst Natriumverbindungen von dem Typus des Cuminolkaliums entstehen würden:

$$\left\{\begin{matrix}R'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}R'\\Na\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Die entstehende Natriumverbindung würde sich dann mit einem zweiten Molecül Chlorid umsetzen, und die nun frei werdenden Radicale sich vereinigen.

$$\left\{\begin{matrix}R'\\Na\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}R'\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Also auch hier war vorausgesetzt, dass die Reaktion in der von Gerhardt angedeuteten Weise verlaufen würde.

Bei Anwendung des auch schon von Gerhardt benutzten Acetylchlorids hatte Freund auch mit dem Natrium nicht mehr Glück, als Gerhardt mit dem Zink und so versuchte er die Einwirkung von Natrium auf *Butyrylchlorid*. Er gelangte auf diese Weise zu einem Reaktionsprodukte, dessen Zusammensetzung die erwartete, das heisst, die von *Butyryl*, resp. von *Dibutyryl* war. Diese Verbindung beschreibt Freund

---

1) Annal. Chem. Pharm. **118** (1861) 33.

2) loc. citat.

als eine gelblich gefärbte, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt. Mit dem so erhaltenen Körper stellte der Autor nur einen Versuch an; er erhitzte das Dibutyryl mit concentrirter Kalilauge und erhielt hierbei neben buttersaurem Kali ein Oel, dessen Constitution er nicht aufgeklärt hat. Trotz dieser nur sehr oberflächlichen Untersuchung nahm Freund seine sehr nahe liegende Voraussetzung als durch den Versuch bestätigt an, und so hat diese Verbindung bis jetzt unbeanstandet als Dibutyryl $C^3H^7CO—COC^3H^7$ gegolten.

In der nämlichen Richtung arbeitete Briegel[1]), als er das Radical der Benzoesäure *„das Benzoyl“* darzustellen suchte. Er liess in absolut ätherischer Lösung auf Benzoylchlorid Natriumamalgam einwirken, und erhielt thatsächlich einen Körper von der vorausgesehenen Zusammensetzung. Da ich auf das Briegel'sche *Benzoyl* noch später zurückkommen muss, so will ich hier nur bemerken, dass Jena[2]), der den Versuch Briegel's wiederholte, den Körper nicht wieder erhalten hat, und dass er erst später von Klinger[3]) von neuem aufgefunden wurde. Letzterem gelang auch die Aufklärung der Constitution dieser Verbindung.

Im Jahre 1879 stellte dann Brühl[4]) das dem Freund'schen Dibutyryl entsprechende *Divaleryl* dar, und zwar nach derselben, wenn auch etwas modificirten Methode. Auch dieser Chemiker glaubte nach seinen Analysen das wahre *Divaleryl* unter den Händen zu haben.

1) Annal. Chem. Pharm. **135** (1865) 171.
2) Annal. Chem. Pharm. **155** (1870) 104.
3) B. B. **XVI** (1883) 994; **XIX** (1886) 1862.
4) B. B. **XII** (1879) 315.

Ausser den genannten Arbeiten über Säureradicale sind noch einige andere, so von Alexeyeff[1]) und von Olewinski[2]) über das Dibenzoyl und von Wanklyn[3]) über das Divaleryl erschienen, doch haben sich die Angaben dieser Chemiker sehr bald als unrichtige gezeigt, wie von Geuther und Greiner[4]), sowie von Lippmann[5]) bewiesen wurde. Lippmann konnte allerdings auch das Chiozza'sche Cumyl nicht wieder erhalten und stellte deshalb die Existenz solcher sauerstoffhaltiger Radicale überhaupt in Frage.

Geraume Zeit hat man die oben beschriebenen Verbindungen immer als die verdoppelten Radicale der Säuren bezeichnet, bis man sie nach von Baeyer's Vorschlag mit dem Namen „*α-Diketone*" belegte. Unter einem solchen versteht man eine organische Verbindung, welche die den *Ketonen* eigenthümliche =CO-gruppe zweimal im Molecül, und zwar in benachbarter Stellung enthält, welche also nach folgendem Schema constituirt sein muss:

$$R—CO—CO—R'.$$

Da aber nach den vorliegenden Thatsachen das *Dibutyryl*, *Divaleryl* und das Briegel'sche *Dibenzoyl* dieser Bedingung zu genügen schienen, so wurden sie später auch allgemein als *α-Diketone* betrachtet.

Ob die Bezeichnung „*α-Diketone*" eine glücklich gewählte, ja überhaupt eine berechtigte ist, muss dahin gestellt bleiben; jedenfalls erfüllen diese Körper nicht die Forderung, welche man an ein *Keton* stellt, nämlich die, dass es die =CO-gruppe beiderseits mit

1) Annal. Chem. Pharm. **129** (1864) 347.
2) Ztschr. Chem. (1861) 625.
3) Chem. Soc. Journ. **2**, 371.
4) Jahresbericht (1865) 319 (1866) 320.
5) Journ. f. pract. Chemie 91, 43.

einem Alcoholradical verbunden enthält. Um folgerichtig zu sein, müsste man die sogenannten α-Diketone als

„*Acylalkylketone*“

bezeichnen.

Das am längsten bekannte und am genauesten untersuchte dieser sogenannten α-Diketone ist das *Benzil*, dem man jetzt allgemein die Constitutionsformel

$$C^6H^5CO-COC^6H^5$$

zuschreibt. Es wurde bereits im Jahre 1836 von Laurent[1]) durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes *Benzoin* erhalten und von ihm als das Radical der Benzoesäure angesehen und dementsprechend „*Benzoyl*“ genannt. Dieser Ansicht Laurent's trat allerdings Liebig[2]) mit äusserster Schärfe entgegen und bis 1867 wurde denn auch die von Laurent erhaltene Substanz als *polymer*[3]) mit dem Radicale der Benzoesäure, dem wirklichen *hypothetischen Benzoyl* angesehen.

Briegel[4]), der für die von ihm erhaltene Verbindung auch den Namen „*Benzoyl*“ gebrauchte, lässt die Frage über ihre Beziehung zu dem mit ihr isomeren Laurent'schen *Benzil* — diesen Namen hatte man mittlerweile der Verbindung beigelegt — unerörtert und nimmt für sein Benzoyl die Constitutionsformel:

$$\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\}$$

an.

Es existirten demnach zwei in ihren Eigenschaften wesentlich von einander verschiedene Verbindungen,

---

1) Annal. Chem. Pharm. **17** (1836) 91.
2) Annal. Chem. Pharm. **25** (1838) 25.
3) Handwörterbuch 2. Aufl. **II**, 1, 818, 902.
4) loc. citato.

die man beide als polymer mit dem Radicale der Benzoesäure betrachtete.

Im Jahre 1867 stellte nun Grimaux[1]) für das Benzil und die mit ihm verwandten Verbindungen, *Benzoin*, *Hydrobenzoin* und *Desoxybenzoin* die Formeln auf, welche man ihnen auch jetzt wieder beilegt, also für das Benzil:

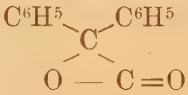
$$\begin{array}{l} C^6H^5CO \\ | \\ C^6H^5CO \end{array}$$

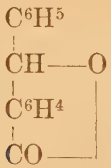
Die Formeln Grimaux's fanden jedoch nicht sogleich allgemeine Zustimmung und erst durch Arbeiten von Symons und Zincke[2]) und von Radziszewski[3]) wurde die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen wesentlich in Grimaux's Sinne beantwortet.

Im Jahre 1883 wurde jedoch mit sehr schwer scheinenden Gründen die bis dahin allgemein angenommene Formel des *Benzils* von M. Wittenberger und V. Meyer[4]) angefochten. In der Abhandlung, die den Titel führt *„Ueber die Constitution des Benzils"* ergehen sich die beiden Autoren in folgenden Worten über die bisher angenommene Formel desselben: „Die übliche Formel des Benzils erscheint uns nur als ein Nothbehelf, den man in Ermangelung von etwas besserem gelten lässt, ohne sich zu verhehlen, dass er die wichtigste und am meisten charakteristische Umsetzung dieses Körpers, seine Umwandlung in Benzilsäure unerklärt lässt". Sie unterwerfen daher die Frage nach der Constitution des Benzils einer erneuten Prüfung und schliessen ihre Vorbetrachtungen

1) Bull. Soc. Chem. **VII** (1867) 378.
2) B. B. **VI** (1873) 1188; Annal. Chem. Pharm. **171** (1874) 117.
3) B. B. **VIII** (1875) 758.
4) B. B. **XVI** (1883) 500.

mit den Worten: „Das aber glauben wir aus unseren Versuchen schliessen zu dürfen, dass die gegenwärtig übliche Formel des Benzils $C^6H^5CO—COC^6H^5$ ebenso, wie das ältere Schema $C^6H^5C\overset{O}{\underset{O}{<}}CC^6H^5$ als unzulässig angesehen werden muss“. Der einzig massgebende Versuch, welchen sie anstellten, war die Einwirkung von *Hydroxylamin* auf Benzil. Da sie nur ein Monoxim erhielten, so glaubten sie für erwiesen, „dass das Benzil nur *eine* Carbonylgruppe enthält“. Aus diesem Grunde hielten sie das Benzyl für einen *lactonartig* constituirten Körper und stellten dafür folgende Formeln, wenn auch nicht als unanfechtbar, zur Wahl.

I.  oder

II. 

Nur einige Monate später, ebenfalls im Jahre 1883, erschien eine Abhandlung von H. Goldschmidt und V. Meyer[1]), in welcher berichtet wird, dass nun doch ein *Dioxim* des Benzils gefunden worden sei. Indem sie auf die soeben angeführten Betrachtungen Wittenberger's und Meyer's zurückkommen, bemerken sie, dass beide „die *Vermuthung* ausgesprochen hätten, das Benzil enthalte nur eine Ketongruppe“. Wieder kurze Zeit später, ebenfalls noch im Jahre 1883, fand nun H. Goldschmidt[2]) sogar noch ein zweites *Dioxim* des Benzils. Ueber

1) B. B. **XVI** (1883) 1616.
2) B. B. **XVI** (1883) 2176.

diesen unerwarteten Isomeriefall geht Goldschmidt mit folgenden Worten hinweg: „Worin die Isomerie der beiden *Diphenylglyoxime* begründet ist, lässt sich nicht erklären. Derartige Isomerieen bei Körpern der Benzoinreihe sind schon mehrfach beobachtet“.

Goldschmidt und Meyer schliessen sich jetzt rückhaltlos wieder der vorher von Wittenberger und V. Meyer so sehr bekämpften Formel für das Benzil an, zumal da in der Zwischenzeit Zincke[1]) darauf aufmerksam gemacht hatte, dass eine der für das Benzil neu vorgeschlagenen Formeln die des von ihm dargestellten *Benzhydrylbenzoesäureanhydrids* (Formel II auf Seite 8). Dem früher hervorgehobenen Umstande, dass diese Formel „die wichtigste und am meisten charakteristische Umsetzung dieses Körpers, seine Umwandlung in Benzilsäure, unerklärt lässt“, scheint jetzt und später von V. Meyer und seinen Mitarbeitern keinerlei Bedeutung mehr beigelegt zu werden.

Bis zum Jahre 1888 wird nun die Grimauxsche Formel für das Benzil nicht mehr angefochten. In diesem Jahre kommen K. Auwers und V. Meyer[2]) auf Grund ihrer Arbeiten über „*Die zweite van't Hoffsche Hypothese*“ und über die *Dioxime* des Benzils zu der Ueberzeugung, dass man jetzt so weit gelangt sei, für das Benzil eine Formel aufstellen zu können, welche die räumliche Anordnung in seinem Molecül ausdrückt. „*Das gewöhnliche Benzil*“ entspricht nach ihnen vorwiegend der Formel:

$$\begin{array}{c} C^6H^5—C = O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ O = C—C^6H^5 \end{array}$$

und vermag nicht dauernd in

1) B. B. **XVI** (1883) 889.

2) B. B. **XXI** (1888) 784.

$$C^6H^5—C=O$$
$$|$$
$$C^6H^5—C=O$$

überzugehen.

Ob hiermit die Frage nach der Constitution des *Benzils* nunmehr endgültig beantwortet ist, erscheint zweifelhaft, wenn man an das Schicksal der isomeren *Benzildioxime* denkt. Ebenso bestimmt wie früher das Vorhandensein nur *einer* Carbonylgruppe im Benzil behauptet wurde, stellten V. Meyer und seine Mitarbeiter den Antheil des Stickstoffs an der Verschiedenheit der Dioxime in Abrede, um dann doch nach Vorgang von Hantzsch und Werner grade im Stickstoff den wesentlichen Träger dieser Isomerie zu erblicken.

Somit scheint es einstweilen geboten, die alte von Grimaux aufgestellte Formel solange beizubehalten, bis ein entschiedener Beweis gegen die Richtigkeit derselben vorliegt.

Ich möchte nun auf ein in der neuesten Zeit erhaltenes *α-Diketon* der *aliphatischen* Reihe, nämlich das so lange gesuchte *Diacetyl* $CH^3CO—COCH^3$, zu sprechen kommen. Dasselbe ist gleichzeitig von Fittig[1]) und von v. Pechmann[2]) unabhängig von einander auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Beide Forscher beschreiben es als ein in allen Lösungsmitteln lösliches, intensiv gelb gefärbtes Oel, von chinonartigem Geruch, welches sowohl ein *Hydrazon*, ein *Osazon*, als auch ein Dioxim zu geben im Stande ist.

Besonders interessant ist die Reduktion des *Diacetyl's*, die v. Pechmann[3]) mit Zink und Schwe-

1) B. B. **XX** (1887) 3183.
2) B. B. **XX** (1887) 3162, 3213; **XXI** (1888) 1411.
3) B. B. **XXII** (1889) 2214; **XXIII** (1890) 2421, 2427.

felsäure ausführte, und welche ihn zu einem Körper führte, den er für das erste „*Benzoin der Fettreihe*" hält. v. Pechmann legt dieser Verbindung den Namen „*Dimethylketol*" bei.

V. Meyer[1]) hat nun, gestützt auf diese neuen Thatsachen, die Ansicht ausgesprochen, dass allen α-Diketonen die intensiv *gelbe* Farbe zukommen müsse, und deshalb das Freund'sche Dibutyryl, und das Brühl'sche Divaleryl ebensowenig wie das *Isobenzil* α-Diketone seien. Als *Isobenzil* bezeichnet man neuerdings das von Briegel dargestellte *Benzoyl*. Es bleibt mir nur noch übrig, die Aufklärung der Constitution des Isobenzils und die sich anschliessenden Arbeiten über das Dibutyryl und Divaleryl zu besprechen. Klinger, dem es gelang, das Isobenzil wieder darzustellen, hatte schon früher[2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass das Isobenzil einem Reduktionsprocesse sein Entstehen verdanke. Die Constitution der Verbindung klarzulegen gelang Klinger und Standtke[3]). Sie konnten nämlich, als ihnen grössere Mengen Isobenzil zur Verfügung standen, dasselbe durch Kalilauge spalten, und zwar einerseits in *Benzoin*, andrerseits in *Benzoesäure*. Diesen Spaltungsprocess erklären sie folgendermassen: Das Isobenzil ist als ein Ester eines Glycols, des *Diphenylacetylenglycols*, und der Benzoesäure anzusehen. Es kommt ihm demnach folgende Formel

$$\begin{array}{c} C^6H^5COOCC^6H^5 \\ \| \\ C^6H^5COOCC^6H^5 \end{array}$$

zu. Bei der Verseifung durch Kalilauge lagert sich dann das freiwerdende Glycol in *Benzoin* um

1) B. B. **XXI** (1888) 809 Anmerk.
2) B. B. **XVI** (1883) 994; **XIX** (1886) 1862.
3) B. B. **XXIV** (1891) 1264.

$$\begin{array}{l} C^6H^5COH \\ C^6H^5COH \end{array} = \begin{array}{l} C^6H^5CHOH \\ C^6H^5C=O \end{array}$$

Dieses Resultat, zugleich mit der Thatsache, dass das Dibutyryl von Freund nur ein *Monoxim* gegeben hatte, wie Münchmeyer [1]) durch vielfache Versuche nachwies, führte Klinger und Schmitz [2]) zu der Annahme, das Freund'sche Dibutyryl und das Brühl'sche Divaleryl seien vielleicht dem Isobenzil ähnlich constituirte Verbindungen. In der That liess sich das von ihnen nach der Münnichmeyerschen Vorschrift bereitete Dibutyryl und ebenso das Divaleryl durch Kalilauge spalten, einerseits in Buttersäure resp. Isovaleriansäure, andererseits in einen dem Benzoin ähnlichen Körper. Die Aehnlichkeit mit dem Benzoin ergab sich daraus, dass diese Körper beim oxydirenden Behandeln mit Kalihydrat in Säuren übergingen. Aus dem Benzoin entsteht hierbei bekanntlich *Diphenylglycolsäure* [3]), *Benzilsäure*; aus dem Spaltungsprodukte des Dibutyryls hätte demnach:

„Dipropylglycolsäure“,

aus dem des Divaleryls also

„Diisobutylglycolsäure“

entstehen müssen.

Das Dibutyryl und das Divaleryl sind also aufzufassen als:

„Dipropylacetylenglycoldibutyrat“

$$\begin{array}{l} C^3H^7COOCC^3H^7 \\ C^3H^7COOCC^3H^7 \end{array}$$

resp. als

„Diisobutylacetylenglycoldiisovaleriat“

1) B. B. **XIX** (1886) 153, 1845.
2) B. B. **XXIV** (1891) 1271.
3) B. B. **XIX** (1886) 1868.

$C^4H^9COOCC^4H^9$

$C^4H^9COOCC^4H^9$

Die bei der Verseifung von Dibutyryl und Divaleryl erhaltenen Körper wurden demnach von Klinger und Schmitz für *„Benzoine der Fettreihe"* gehalten und ihnen die Namen *Butyroin* und *Isovaleroin* beigelegt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Klinger habe ich es nun übernommen, in der vorliegenden Arbeit den Beweis der Richtigkeit der von Klinger und Schmitz aufgestellten Behauptung beizubringen.

Den von mir gefundenen Thatsachen zufolge unterliegt es denn auch keinem Zweifel, dass in dem Dibutyryl und Divaleryl α-Diketone nicht vorliegen, sondern diese Verbindungen ähnlich dem Isobenzil constituirt sind.

Zum Schlusse habe ich nur noch einige Worte über die von mir gebrauchte Nomenclatur zu sagen. v. Pechmann[1]) hat für die von ihm dargestellten Benzoine der Fettreihe den Namen *„Ketole"* vorgeschlagen. Da derselbe aber zu Irrthümern Anlass geben könnte, weil auch andere Verbindungen, die *Ketonalkohole,* wie z. B. CH^3COCH^2OH, durch v. Baeyer als *„Ketole"* bezeichnet worden sind, so möchte ich die von Klinger und Schmitz vorgeschlagenen Bezeichnungen *„Butyroin* und *Isovaleroin"* beibehalten. Dieselben schliessen sich eng an die historisch berechtigten Namen: *Benzoin, Furfuroin, Anisoin* an.

Da ich auch die Abkömmlinge der Isobuttersäure in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, so ist der hierbei erhaltene Benzoin-ähnliche Körper als *„Isobutyroin"* zu bezeichnen.

1) B. B. **XXII** (1889) 2214; **XXIII** (1890) 2421, 2427.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung meiner Versuche über.

Darstellung des sog. Dibutyryls.

(Dipropylacetylenglycoldibutyrat.)

Zur Gewinnung des Dibutyryls benutzte ich die von Münchmeyer[1]) gegebene Vorschrift. 100 gr *Butyrylchlorid*, vom Siedepunkt 100—104°, welches durch einen Strom trockner Luft von Salzsäure möglichst befreit worden war, löste ich in der 4—5fachen Menge absoluten Aethers und gab dann nach und nach die berechnete Menge *Natrium* (21,55 g) in Drahtform hinzu. Das Ganze befand sich in einem geräumigen Kolben mit Schwefelsäureverschluss. Die Reaktion trat langsam ein, wurde aber bald so heftig, dass ich den Kolben durch Eiswasser kühlen musste. Der Aether färbte sich gelb und das Chlornatrium setzte sich als feines Pulver zu Boden. Nachdem alles Natrium eingetragen war, liess ich noch 12 Stunden stehen und filtrirte dann vom abgeschiedenen Chlornatrium ab. Letzteres wurde noch mehrmals mit Aether ausgewaschen. Die vereinigten ätherischen Lösungen schüttelte ich im Scheidetrichter mit Natriumcarbonatlösung so lange, bis die saure Reaktion verschwunden war. Zur Entfernung des Alkalicarbonats wurde dann mehrmals mit Wasser geschüttelt und nach Entfernung des letzteren der Aether abdestillirt. Im Rückstand hinterblieb ein, gewöhnlich dunkelgefärbtes, Oel von angenehm esterartigem Geruche. Die Ausbeuten an Rohprodukt schwankten;

1) loco citato.

gewöhnlich erhielt ich aus 100 gr Chlorid 40—50 gr Dibutyryl.

Im Wesentlichen verlief die Einwirkung des Natriums auf das Chlorid in der eben geschilderten Weise. Es scheint aber zur Einleitung der Reaction eine gewisse Menge von Feuchtigkeit oder Salzsäure unbedingt nothwendig zu sein; denn ich beobachtete einmal bei der Verwendung von ganz frisch dargestellten und in der oben angegebenen Weise gereinigten Chlorids, dass die Einwirkung erst dann eintrat, nachdem ich eine geringe Menge nicht getrockneten Aethers hinzugegeben hatte.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, da es sich, wie schon Freund[1]) angibt, und wie auch ich fand, beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Diese Zersetzung findet überdies auch, wenn schon in bedeutend geringerem Grade, bei der Destillation unter vermindertem Druck statt; es hinterbleibt im Kolben stets eine dickflüssige, fast harzartige Masse. Bei einem Drucke von 13 mm fing die Substanz bei 50° an zu destilliren und unter langsamem Steigen des Thermometers bis 140° ging ein gelblich gefärbtes Oel über, während im Kolben der oben erwähnte dunkel gefärbte zähe Rückstand hinterblieb. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat der fraktionirten Destillation im Vacuum unterworfen und so eine zwischen 119—130° bei 13 mm Druck destillirende Fraktion erhalten, die fast farblos war, und welche den angenehmen Geruch des Rohproduktes nicht mehr besass. Letzterer rührte offenbar von nebenbei entstandenen anderen Buttersäureestern her. Klinger

1) loco citato.

und Schmitz geben den Siedepunkt zu 155—165° bei 12 mm Druck an, jedoch scheint ihr Produkt noch nicht ganz rein gewesen zu sein, wodurch der Siedeunterschied sich erklären lässt.

Die Analyse dieser Fraktion lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1730 gr Substanz, im offenen Rohre verbrannt gaben:

0,4308 gr CO^2 = 0,1175 gr C = 67,91 %
und 0,1595 gr H^2O = 0,0179 gr H = 10,34 %

II. 0,1476 gr Substanz lieferten:

0,3637 gr CO^2 = 0,09927 gr C = 67,25 %
und 0,1345 gr H^2O = 0,01503 gr H = 10,18 %

	berechnet für $C^{16}H^{28}O^4$	gefunden I.	gefunden II.
C	191,52 = 67,58	67,91	67,25 %
H	28,00 = 9,88	10,34	10,18 %
O	63,84 = 22,53	—	—
	283,36 = 99,99		

Diese Analysen stimmen mit den Freund'schen, wie auch mit den von Klinger und Schmitz überein, so dass demnach der nämliche Körper vorlag.

Verseifung des sog. Dibutyryls. Butyroin.

Schon Freund hatte sein Dibutyryl mit concentrirter Kalilauge behandelt und neben buttersaurem Kali, wie schon erwähnt, einen öligen Körper erhalten, welchen er anfangs für das „Keton der Buttersäure“ hielt; jedoch verhielt sich die Substanz (Siedep. 175—185°) gänzlich verschieden von dem durch Destillation aus buttersaurem Kalk erhältlichen Dipropylketon. Wie schon in der Einleitung bemerkt ist, haben auch Klinger und Schmitz das von

ihnen erhaltene Dibutyryl verseift, das Verseifungsprodukt jedoch nur analysirt und in eine Oxysäure übergeführt.

Ich lasse hier den Verlauf der Verseifung folgen. Klinger und Schmitz hatten mit alcoholischem Kali verseift; da ich jedoch fand, dass die Ausbeuten durch die Anwesenheit des Alcohols bedeutend verringert wurden, so habe ich später nur wässerige Kalilauge angewendet und die Verseifung im Kolben mit Rückflusskühler im Paraffinbade bei 120° vorgenommen. Auf ein Mol. (30 gr) Dibutyryl nahm ich 2 Mol. (11,8 gr) Kalihydrat und 50 ccm Wasser und erhitzte 2 Stunden lang in der oben angegebenen Weise. Die oben aufschwimmende Schicht wurde nun in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein bräunlich gelbes Oel. Die Ausbeuten waren sehr verschieden. Wenn ich destillirtes Dibutyryl verseifte, erhielt ich jedoch fast theoretische Ausbeuten.

Dieses Oel wurde ebenfalls im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging bei einem Druck von 13 mm bei 80—110° über, während im Kolben auch hier eine kleine Menge eines harzigen Rückstandes blieb. Ich erhielt das „*Butyroin*“ so als ein ganz schwach gefärbtes Oel, welches Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reducirt.

Die Analyse ergab Zahlen, die den von Klinger und Schmitz gefundenen entsprachen, also zu der Formel $C^8H^{16}O^2$ führen.

I. 0,1687 gr Substanz lieferten:

0,4154 gr CO^2 = 0,1131 gr C = 67,04 %

und 0,1695 gr H^2O = 0,0188 gr H = 11,14 %

II. 0,1535 g lieferten:

0,3760 gr CO^2 = 0,10255 gr C = 66,80 %

und 0,1530 gr H^2O = 0,01704 gr H = 11,10 %

	berechnet für $C^8H^{16}O^2$		gefunden I.	gefunden II.
C^8	95,76 =	66,65	67,04	66,80 %
H^{16}	16,00 =	11,14	11,14	11,10 %
O^2	31,92 =	22,21	—	—
	143,68 =	100,00		

Um nun nachzuweisen, dass sich neben dem Butyroin noch buttersaures Kalium gebildet hatte, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und die Buttersäure mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit kohlensaurem Kalk versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung wurde vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Kalk abfiltrirt, die Flüssigkeit eingedampft und die erhaltenen Krystalle aus wenig Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt so nach längerem Stehen das Salz in den dem buttersauren Kalk eigenen Krystallen.

Eine Kalkbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

I. 0,2085 gr wasserfreies Salz, bei 110° getrocknet, hinterliess nach dem Glühen

0,0553 gr CaO = 0,0391 gr Ca = 18,75 %

berechnet für $(C^3H^7COO)^2Ca$	gefunden
Ca 18,69 %	18,75 %

II. 0,2356 gr Substanz verloren bei 110°

0,0182 gr = 7,76 % H^2O

berechnet für $Ca(COOC^3H^7)^2+2H^2O$	gefunden
H^2O = 7,75 %	7,76 %.

Bei einer anderen Verseifung erhielt ich aus 28 gr Dibutyryl ungefähr 13 gr Buttersäure vom Siedepunkt 163°—164° zurück.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Dibutyryl sich bei der Verseifung ebenso, wie das *Isobenzil* verhalten hatte. Es blieb also nur noch übrig, die Benzoinnatur des Butyroins durch positive Beweise darzuthun. Schon in der Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduciren, zeigte sich ein dem Benzoin analoges Verhalten, wenn sich auch hierauf keine sichere Behauptung aufstellen liess. Zur weiteren Klarlegung des Verhaltens des Butyroins habe ich desshalb folgende Versuche angestellt:

1) Einwirkung von Phenylhydrazin.

2) Condensationsprodukte mit Harnstoff und Thioharnstoff.

3) Ueberführung in die entsprechende Oxysäure.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Butyroin.

Wenn ich Phenylhydrazin und Butyroin zusammenbrachte, so bemerkte ich durch die auftretende Erwärmung, dass eine Reaktion stattfinde. Jedoch gelang es mir nur äusserst schwierig, aus dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge einer krystallisirenden Verbindung zu isoliren. Ich habe deshalb nach der Methode von E. Fischer[1]) Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, und zwar auf 1 Mol. Butyroin, 1 Mol. salzsaures Phenylhydrazin unter Zusatz der anderthalbfachen Menge Natriumacetats, in der zehnfachen Menge verdünnten Alcohols gelöst, einwirken lassen. Jedoch auch auf diese Weise erhielt ich nur wenig der oben schon erwähnten Verbindung. Da sich im Butyroin, wenn es ein dem Benzoin ähnlich constituirter Körper ist, neben einer Ketongruppe eine secundäre Alcohol-

1) B. B. **XXIII** 2. (1890) 2118.

gruppe befinden muss, so war wohl anzunehmen, dass diese ebenso, wie bei den Glycosen durch Phenylhydrazin oxydirt werde, und sich das Osazon bilde. Ich liess deshalb versuchsweise 2 Mol. salzsaures Phenylhydrazin in der oben angegebenen Weise auf Butyroin einwirken und verfuhr folgender Massen:

5 gr Butyroin (1 Mol.) wurden mit 5 gr salzsaurem Phenylhydrazin (2 Mol.), der anderthalbfachen Menge (7,5 gr) Natriumacetat und der zehnfachen Menge 50 % Alcohols am Rückflusskühler 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung trübte sich letztere sehr stark und es schied sich am Boden des Gefässes ein Oel ab, welches schnell krystallinisch erstarrte. Den Krystallkuchen löste ich in verdünntem Alcohol und erhielt so das Reaktionsprodukt in Form von langen, biegsamen, etwas gelblich gefärbten Nädelchen, die bei 138° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmolzen. Klinger und Schmitz hatten bei einem vorläufigen Versuch den Schmelzpunkt dieser Substanz bei 135° gefunden. Die Ausbeuten waren leider auch nach diesem Verfahren sehr schlechte, aus 5 gr Butyroin erhielt ich gewöhnlich 0,8—0,9 gr reines Produkt.

Nach dem Gesagten ist nun wohl anzunehmen, dass sich das Osazon des α-Diketons, des eigentlichen Dibutyryls, gebildet hatte, der Verbindung also folgende Constitutionsformel zukomme:

$$C^3H^7C = N—NHC^6H^5$$
$$C^3H^7C = N—NHC^6H^5.$$

Die Analyse bestätigte meine Annahme.

I. 0,1803 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten:

0,4898 gr CO^2 = 0,13364 gr C = 74,12 %
und 0,1328 gr H^2O = 0,01481 gr H = 8,21 %.

II. 0,1147 gr Substanz lieferten:
0,3125 gr CO^2 = 0,0855 gr C = 74,54 %
und 0,0923 gr H^2O = 0,01029 gr H = 8,97 %.

III. 0,4180 gr Substanz gaben bei 18° und 759 mm Druck 61,6 ccm = 0,07077 gr N = 17,03 %.

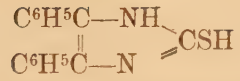
IV. 0,2190 gr gaben bei 18° und 759 mm Druck 33,2 ccm = 0,03835 gr N = 17,51 %

berechnet für $C^{20}H^{26}N^4$		gefunden I.	II.	III.	IV.
C^{20}	239,40 = 74,47	74,12	74,54	—	—
H^{26}	26,00 = 8,08	8,21	8,97	—	—
N^4	56,04 = 17,43	—	—	17,03	17,51
	321,44 = 99,98				

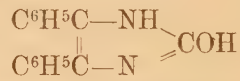
Die Condensationsprodukte des Butyroins mit Thioharnstoff und mit Harnstoff.

Anschütz und Geldermann[1]) haben gezeigt, dass sich Benzoin mit Harnstoff und Thioharnstoff condensiren lässt, und zwar unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Dem mit Thioharnstoff erhaltenen Körper schrieben sie auf Grund ihrer Analysen die empirische Formel $C^{15}H^{12}N^2S$, dem Harnstoffkörper die Formel $C^{15}H^{12}N^2O$ zu. Zum Schlusse bemerken sie, dass beide neuen Substanzen höchst wahrscheinlich als *Imidazole* aufzufassen seien. Die Constitution der beiden Substanzen legten dann Anschütz und Schwickerath[2]) klar. Sie fanden, dass dem Thioharnstoffprodukte folgende Formel zuzuschreiben sei:

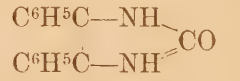
1) Annal. Chem. **261** (1891) 129.
2) Schwickerath: Inaugural-Dissertation. Rostock 1892.



Die Verbindung hat den Charakter einer Säure, und liefert ein wohlausgebildetes Natriumsalz, reagirt mit Jodmethyl unter Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes einer Base, liefert bei der Oxydation eine *Sulfosäure*, bei Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz ein *Disulfid* — alles Reaktionen, die durch die vorstehende Formel sehr gut erklärt werden. Der Harnstoffkörper zeigte ganz andere Eigenschaften; er war indifferenter Natur und konnte schon deshalb eine ähnliche Constitution wie der Thioharnstoffkörper nicht besitzen. Die Formel



kam ihm also jedenfalls nicht zu. Schwickerath glaubt für ihn die folgende Formel



annehmen zu müssen, weil die Verbindung bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in reichlicher Menge Dibenzoylharnstoff gab. Die von mir erhaltenen Verbindungen von Harnstoff und Thioharnstoff mit Butyroin, Isobutyroin und Isovaleroin haben sich im allgemeinen so verhalten, wie die vom Benzoin sich ableitenden. Ich habe also keinen Grund für diese Produkte nicht auch die ähnlichen Constitutionsformeln zu gebrauchen. Deshalb schliesse ich mich ebenfalls der von Schwickerath gebrauchten Nomenclatur an, nach welcher die Thioharnstoffkörper sind: „*αβ-Alkylglyoxalin-μ-sulfhydrate*“
die Harnstoffkörper
„*Dialkylacetylenmonoureide.*“

Thioharnstoffcondensationsproduct mit Butyroin.

$$\begin{array}{l} C^3H^7C—NH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle CSH. \\ C^3H^7C—N \end{array}$$

5 gr destillirtes Butyroin wurden mit 2,64 gr (1 Mol.) Thioharnstoff und 5 ccm Alcohol im geschlossenen Rohre 4 bis 5 Stunden auf 140° erhitzt. An Stelle des Thioharnstoffs kann auch, wie Anschütz und Geldermann[1]) gezeigt haben, dass isomere Rhodanammonium in Anwendung gebracht werden. Nach dem Erkalten war in der Röhre ein Krystallbrei enthalten; die Röhre zeigte keinen Druck, dagegen nahm ich beim Oeffnen der Röhre einen penetranten Geruch, wie er organischen Schwefelverbindungen meistens eigen ist, wahr. Der Krystallbrei wurde nun zur Entfernung des anhaftenden Oeles mit Aether, in welchem die Substanz so zu sagen unlöslich ist, auf ein Filter gespült und durch Waschen mit Aether gereinigt. Man kann nun zur vollständigen Reinigung die Substanz entweder direkt aus Alcohol umkrystallisiren oder erst in Kalilauge, in welcher sie leicht löslich ist, lösen und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder abscheiden. Mit Kalilauge liefert sie ein Salz, welches aber schon beim Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt wird. Aus verdünntem Alcohol krystallisirt das Condensationsprodukt in schönen, oft mehr als centimeter langen, harten, etwas gelblich gefärbten Nadeln, die bei 230° sich dunkel färben und bei 290° noch nicht schmelzen. Ebenso verhielt sich die aus Rhodanammonium dargestellte Verbindung.

Die Verbrennung des Körpers wurde im geschlos-

---

1) loco citato.

senen Rohre mit gepulvertem Bleichromat ausgeführt. Ich erhielt folgende Werthe:

I. 0,2108 gr Substanz lieferten
0,4575 gr CO^2 = 0,12465 gr C = 59,13 %
und 0,1716 gr H^2O = 0,01909 gr H = 9,05 %.

II. 0,2230 gr Substanz gaben
0,482 gr CO^2 = 0,13146 gr C = 58,92 %
und 0,1812 gr H^2O = 0,02018 gr H = 9,04 %.

III. 0,3036 gr gaben nach Carius
0,3911 gr $BaSO^4$ = 0,0537 gr S = 17,68 %

IV. 0,3684 gr gaben bei 764 mm Druck und bei 7° 45,6 ccm = 15,47 % N

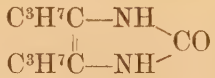
	berechnet für $C^9H^{16}N^2S$		gefunden		
		I.	II.	III.	IV.
C^9	107,73 = 58,63	59,13	58,92	—	—
H^{16}	16,00 = 8,70	9,05	9,04	—	—
N^2	28,02 = 15,25	—	—	—	15,47
S	31,98 = 17,40	—	—	17,68	—
	183,73 = 99,98.				

Diese Analysen und das Verhalten des Körpers beweisen seine Analogie mit dem erwähnten Benzoinkörper und ist derselbe

„αβ-Dipropylglyoxalin-μ-sulfhydrat“

zu benennen.

Harnstoffcondensationsprodukt des Butyroins.



5 gr *Butyroin* wurden mit 2 gr Harnstoff (geringer Ueberschuss an letzterem) und 4 ccm Alcohol im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. In der Röhre befand sich nach dem Erkalten eine dicke, gelbbraune

Flüssigkeit, die nach längerem Stehen zu einer aus feinen Kryställchen bestehenden Masse erstarrte. Beim Oeffnen der Röhre, die keinen Druck zeigte, nahm ich einen deutlichen Geruch nach Ammoniak wahr. Das auf porösem Porzellan getrocknete Rohprodukt wog 1,2 gr. Da es sich, zum Unterschied von dem Benzoinkörper, in Wasser relativ leicht löste, so wurde es durch Umkrystallisiren daraus gereinigt. Ich erhielt so die Verbindung in feinen seideglänzenden Nädelchen, die bei 216° unter Zersetzung zu einer gelbbraunen Flüssigkeit schmolzen. Leider habe ich bei dem Umkrystallisiren dieser Substanz, von welcher mir so wie so nicht viel zur Verfügung stand, bedeutende Verluste gehabt, so dass ich auf eine Stickstoffbestimmung verzichten musste. Die Elementaranalyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung: 0,2082 gr Substanz im offenen Rohr verbrannt gaben

0,4887 gr CO^2 = 0,1333 gr C = 64,04 %
und 0,1842 gr H^2O = 0,0205 gr H = 9,85 %

	berechnet für $C^9H^{16}N^2O$		gefunden
C^9	107,73	= 64,23	64,04 %
H^{16}	16,00	= 9,54	9,85 %
N^2	28,02	= 16,70	—
O	15,96	= 9,51	—
	167,71	= 99,98.	

Hiernach kommt der Verbindung die Bezeichnung *„Dipropylacetylenmonoureid“* zu.

Darstellung der Dipropylglycolsäure.

$(C^3H^7)^2C(OH)COOH$.

Schon in der Einleitung ist erwähnt worden, dass Klinger und Schmitz aus dem Butyroin

nach der Methode, wie man aus Benzoin Benzilsäure gewinnt, eine Säure dargestellt hatten, deren Baryumsalz eine auf *Dipropylglycolsauren* Baryt stimmende Analyse gab. Die Bildung dieser Säure veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C^3H^7COCH(OH)C^3H^7+O+KOH = (C^3H^7)^2C(OH)COOK+H^2O.$$

Je 10 gr Butyroin wurden mit 50 gr 20 % Kalilauge unter Durchsaugen kohlensäurefreier Luft im Wasserbade am Rückflusskühler mehrere Tage erhitzt. Die Kalilauge färbte sich gelb und allmählich löste sich das Oel fast vollständig auf. Die Flüssigkeit wurde nun zur Entfernung des noch unangegriffenen Oeles mit Aether geschüttelt und dann nach dessen Beseitigung mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss versetzt. Hierdurch entstand eine starke Trübung; eine Ausscheidung von krystallisirter Säure habe ich nicht beobachtet. Zur Gewinnung der Säure wurde daher die Flüssigkeit mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und der Aether im Vacuum verdunstet. Als Rückstand hinterblieb jedesmal, so oft ich die Operation wiederholte, ein stark nach Buttersäure riechendes Oel, welches selbst nach wochenlangem Stehen im Vacuum nicht krystallisiren wollte. Das Oel wurde nun wieder in Wasser, worin es sich ziemlich leicht löste, aufgenommen und die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die so erhaltene Lösung des Kalksalzes schüttelte ich mehrmals mit Aether aus; dieser nahm geringe Mengen einer ölig-harzigen Substanz auf. Die wässerige Lösung concentrirte ich nun erst und zersetzte sie dann mit Salzsäure. Hierdurch scheidet sich die Säure in farblosen Oeltropfen aus. Als sie in Aether aufgenommen waren und dieser dann verdunstet war, hinterblieb ein bald zu Nadeln er-

starrendes Oel. Die Krystalle legte ich auf unglasirtes Porzellan und liess sie darauf noch einige Zeit im Vacuum. Sie waren dann rein weiss, fettglänzend, geruchlos und schmolzen bei 78°, also etwas höher, als Klinger und Schmitz für ihr wahrscheinlich nicht ganz trokenes Präparat gefunden haben. Während des Schmelzens sublimirt die Säure; beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbade verflüchtigt sie sich in reichlichem Masse. Zur Charakterisirung der Säure sei weiter noch erwähnt, dass dieselbe in Wasser ziemlich leicht löslich ist und ein lösliches Silbersalz liefert. Auch ihr Baryumsalz ist leicht löslich; ich erhielt es durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung. Es scheidet sich dabei in krystallinischen Krusten ab. Da ich von der reinen Säure nur eine ungemein schlechte Ausbeute erhielt, so musste ich mich mit der Analyse des Baryumsalzes begnügen. Sie gab folgende Resultate:

I. 0,1630 gr Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten in offenem Rohre verbrannt

0,236 gr CO^2 = 0,06436 gr C = 39,48 %

und 0,0994 gr H^2O = 0,01107 gr H = 6,79 %.

II. 0,1289 gr Substanz hinterliessen beim Eindampfen mit H^2SO^4

0,0665 gr $BaSO^4$ = 0,039 gr Ba = 30,25 %

berechnet für $C^{16}H^{30}O^6Ba$ weniger 1 Atom C		gefunden I.	gefunden II.
C^{16}	= 191,52 = 39,53	39,48	—
H^{30}	= 30,00 = 6,60	6,79	—
O^6	= 95,76 = 21,08	—	—
Ba	= 136,86 = 30,13	—	30,25
	454,14 = 97,34.		

Eine Bestimmung des bei der Verbrennung zurückgebliebenen Baryumcarbonat konnte nicht ausgeführt werden.

Ein näheres Studium der Säure scheiterte an der überaus schlechten Ausbeute. Auch der wiederholte Versuch, die von Rafalski[1]) aus Propyljodid, Oxaläther und Zink dargestellte sogenannte *Dipropyloxalsäure* zu gewinnen, lieferte ein negatives Resultat. Ich erhielt stets eine ölige Säure, die durch kein Mittel in den krystallisirten Zustand übergeführt werden konnte.

Nach den hier mitgetheilten Resultaten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass der als *Butyroin* bezeichnete Körper als ein dem Benzoin entsprechend constituirter *Ketonalcohol* anzusehen ist, was durch die Formel

$$C^3H^7CO—CH(OH)C^3H^7$$

ausgedrückt werden soll.

Hiernach ist es nun leicht verständlich, weshalb Münchmeyer[2]) nur ein Monoxim des Dibutyryls erhielt. Er arbeitete in alkalischer Lösung; das Alkali hat sein Dibutyryl verseift, und das Hydroxylamin hat nun natürlich mit dem entstandenen Butyroin nur ein Monoxim geben können. Auf die Darstellung dieses Oxims habe ich verzichtet, weil es nach Münchmeyer's Angaben ein wenig charakteristisches Oel darstellt.

Indem ich hiermit die Beschreibung meiner Versuche mit dem Butyroin schliesse, wende ich mich zur Darlegung der Produkte, die ich durch Einwirkung von Natrium auf Isovalerylchlorid erhalten habe.

1) B. B. **X** (1877) 1104; **XIV** (1881) 2068; Chem. Centr. 1881, 616; vergl. Beilstein, Org. Chemie, II. Auflage. I, 527.

2) loco citato.

Sogenanntes Divaleryl.

(Diisobutylacetylenglycoldiisovaleriat).

Die Einwirkung von Natrium auf das Chlorid der Isovaleriansäure verlief in derselben Weise, wie beim Butyrylchlorid, so dass ich wohl auf die nähere Beschreibung verzichten kann. Die ätherische Lösung wurde auch hier mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser geschüttelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb das Divaleryl als mehr oder weniger gelbes bis dunkelbraunes Oel, ebenfalls von angenehmem Geruche, zurück. Dieses wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei fing die Substanz bei 70° an zu destilliren; die Hauptmenge ging bei 13 mm Druck zwischen 138°—165° über, während im Rückstande wieder ein dickliches harziges Oel zurückblieb.

Eine Analyse des Destillates ergab folgende Resultate:

I. 0,1202 gr Substanz lieferten
0,3130 gr CO^2 = 0,08536 gr C = 71,01 %
und 0,1173 gr H^2O = 0,01306 gr H = 10,86 %.

Bei nochmaligem Destilliren obiger Fraktion ging die Hauptmenge bei 145°—155° bei 13 mm Druck, als ein fast farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, über, welches bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

II. 0,2184 gr Substanz gaben
0,5656 gr CO^2 = 0,1541 gr C = 70,55 %
und 0,2184 gr H^2O = 0,02432 gr H = 11,13 %

	berechnet für $C^{20}H^{36}O^4$		gefunden I.	II.
C =	239,40 =	70,84	71,01	70,55 %
H =	36,00 =	10,65	10,86	11,13 %
O =	63,84 =	18,51	—	—
	339,24 =	100,00.		

Die Siedepunkte, wie auch die analytischen Daten entsprechen den Angaben von Klinger und Schmitz, ebenso wie denen von Brühl, sodass in der That die zwischen 145°—155° bei 13 mm Druck übergehende Fraktion die Zusammensetzung von „*Diisovaleryl*“ besitzt.

Verseifung des Diisovaleryls. Isovaleroin.

Auch hier ist den bei der Beschreibung der Verseifung des Dibutyryls gemachten Bemerkungen nichts Neues hinzuzufügen. Ich habe theils mit verdünnt alcoholischer, theils mit wässeriger Kalilauge verseift, und das so erhaltene Verseifungsprodukt gleichfalls unter vermindertem Druck destillirt. Hierbei erhielt ich in zwei Hauptfraktionen, eine von 80—95° und eine von 95—105° bei 13 mm Druck, die Verbindung als fast farbloses Oel. Die Analysen gaben folgende Zahlenwerthe:

I. 0,1676 gr Substanz (Frakt. 80—95°) gaben
0,4274 gr CO^2 = 0,1167 gr C = 69,63 %
und 0,1751 gr H^2O = 0,0195 gr H = 11,63 %.

II. 0,2334 gr Substanz (Frakt. 80—95°) gaben
0,5942 gr CO^2 = 0,16205 gr C = 69,85 %
und 0,2424 gr H^2O = 0,02699 gr H = 11,55 %.

III. 0,1392 gr Substanz (Frakt. 95—105°) gaben
0,3561 gr CO^2 = 0,09709 gr C = 69,74 %
und 0,1481 gr H^2O = 0,01648 gr H = 11,83 %

	berechnet für $C^{10}H^{20}O^2$		gefunden	
		I.	II.	III.
C =	119,70 = 69,75	69,63	69,85	69,74 %
H =	20,00 = 11,65	11,63	11,55	11,83 %
O =	31,92 = 18,60	—	—	—
	171,62 = 100,00.			

Diese Analysen stimmen mit den von Klinger und Schmitz ausgeführten vollkommen überein.

Das bei der Verseifung entstandene valeriansaure Kali wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren die zurückbleibende Säure destillirt. Sie ging zwischen 172—174° über und erwies sich schon hierdurch als *Isovaleriansäure*. Aus 70 gr Divaleryl erhielt ich so 23 gr Säure von obigem Siedepunkte. Zum weiteren Nachweis wurde sie noch in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

0,1858 gr Substanz hinterliessen beim Glühen
0,0962 gr Silber = 51,88 %

berechnet für	gefunden
C^4H^9COOAg	
Ag = 51,65 %	51,88 %.

Gemäss seiner Analogie mit dem Butyroin kommt dem Isovaleroin die Formel $C^4H^9CO—CH(OH)C^4H^9$ zu.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isovaleroin.

Meine beim Butyroin gemachten Erfahrungen führten mich hier etwas schneller zum Ziel. Ich nahm, aus den beim Butyroin dargelegten Gründen, sofort 2 Mol. salzsaures Phenylhydrazin auf 1 Mol. Isovaleroin und erhitzte unter Zusatz von Natriumacetat die verdünnt alcoholische Lösung etwa 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich allmählich am Boden des Kolbens ein Oel ab, welches langsam zu einem Krystallkuchen erstarrte. Durch Umkrystallisiren erhielt ich die Verbindung als leichte, feine Nädelchen, die etwas gelblich gefärbt waren und am Lichte nachdunkelten. Sie schmolzen glatt bei 163° zu einer klaren Flüssigkeit.

Die Ausbeute blieb auch bei diesem Versuch weit hinter der theoretischen zurück. Ich erhielt aus 5 gr Isovaleroin annähernd 0,8 gr analysenreine Substanz. Die Analysen bestätigten die Voraussetzung, dass das *Osazon* des eigentlichen *Divaleryls* entstanden sei, der Verbindung also folgende Formel zukomme:

$$C^4H^9C = N—NHC^6H^5$$
$$\vert$$
$$C^4H^9C = N—NHC^6H^5.$$

I. 0,1346 gr Substanz gaben mit Bleichromat im geschlossenen Rohre verbrannt

0,3726 gr CO^2 = 0,1016 gr C = 75,48 %
und 0,1110 gr H^2O = 0,01236 gr H = 9,18 %.

II. 0,1897 gr Substanz gaben

0,5259 gr CO^2 = 0,1434 gr C = 75,59 %
und 0,1538 gr H^2O = 0,01712 gr H = 9,02 %.

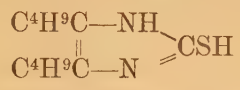
III. 0,1408 gr Substanz gaben bei 18° und 756 mm Druck 20,2 ccm Stickstoff = 0,023206 = 16,47 %

berechnet für		gefunden		
$C^{22}H^{30}N^4$		I.	II.	III.
C = 263,34	= 75,37	75,48	75,59	—
H = 30,00	= 8,58	9,18	9,02	—
N = 56,04	= 16,04	—	—	16,47
349,38	99,99.			

Bevor ich zur Beschreibung der Condensationsprodukte des Isovaleroins mit Harnstoff und Thioharnstoff schreite, will ich eines Versuches Erwähnung thun, welcher gezeigt hat, dass auch verdünnte Schwefelsäure das Diisovaleryl spalten kann. Zu diesem Zwecke habe ich Diisovaleryl mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 110° erhitzt. Das hierauf in der Röhre enthaltene Oel gab mit Phenylhydrazin das oben beschriebene Osazon, Schmelspunkt 161—162°, während die saure wässerige Lösung stark nach Baldriansäure roch.

Condensationsproducte des Isovaleroins mit Harnstoff und Thioharnstoff.

I. Thioharnstoffcondensationsprodukt.



Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich nach der beim Butyroinkörper gegebenen Vorschrift. 5 gr Isovaleroin wurden mit der berechneten Menge Thioharnstoff oder Rhodanammonium (2,35 gr) und 5 ccm Alcohol im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt. Die Röhre zeigte keinen Druck, wohl aber nahm ich den schon erwähnten üblen Geruch nach Schwefelverbindungen wahr. Der in der Röhre befindliche Krystallbrei wurde nun mit Aether auf ein Filter gespült und durch öfteres Auswaschen mit Aether von dem anhaftenden Oel befreit. So stellte das Produkt kleine, blendend weisse, harte Nädelchen dar, die behufs weiterer Reinigung aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise erhielt ich die Substanz gleichfalls in der oben beschriebenen Form. Sie schmolz noch nicht bei 290°, fing aber bei 230° an sich zu bräunen. Auch in Kalilauge ist sie löslich, jedoch habe ich das Kalisalz nicht untersucht.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen bestätigten die angenommene Zusammensetzung.

I. 0,1728 gr Substanz mit Bleichromat im geschlossenen Rohre verbrannt gaben

0,3984 gr CO^2 = 0,1086 gr C = 62,84 %

und 0,1561 gr H^2O = 0,01738 gr H = 10,05 %

II. 0,1159 gr Substanz gaben

0,2647 gr CO^2 = 0,07219 gr C = 62,28 %

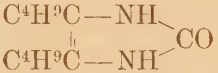
und 0,1046 gr H^2O = 0,011547 gr H = 9,96 %

III. 0,3006 gr Substanz gaben
0,3474 gr $BaSO^4$ = 0,0474 S = 15,76 %
IV. 0,2944 gr Substanz gaben
0,3288 gr $BaSO^4$ = 0,0443 g S = 15,04 %
V. 0,3354 gr Substanz gaben bei 17° und 759 mm Druck
39,2 ccm = 0,04547 gr N = 13,55 %

berechnet für			gefunden				
$C^{11}H^{20}N^2S$			I.	II.	III.	IV.	V.
C = 131,67	= 62,20		62,84	62,28	—	—	—
H = 20,00	= 9,45		10,05	9,96	—	—	—
N = 28,02	= 13,23		—	—	—	—	13,55
S = 31,98	= 15,10		—	—	15,76	15,04	—
211,67	99,98						

Demnach wäre die Verbindung als „$\alpha\beta$-Diisobutylglyoxalin-μ-sulfhydrat“ zu bezeichnen.

II. Harnstoffcondensationsprodukt.



Moleculare Mengen Isovaleroin und Harnstoff, letzterer in mässigem Ueberschuss, wurden mit einer geringen Menge Alcohol im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Die Röhre zeigte beim Oeffnen keinen Druck, roch stark nach Ammoniak und enthielt ausser einigen an der Wandung abgeschiedenen Kryställchen nur eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich an der Oberfläche des Wassers ein Oel ab, welches nach wenigen Minuten, zumal beim Rühren mit einem Glasstabe, krystallinisch erstarrte. Um die Krystallmasse von dem noch anhaftenden Oele zu befreien, wurde sie auf porösem Thon getrocknet, und, da sie in Alcohol und Aether sehr leicht löslich war,

aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich die Substanz in kleinen sechseckigen Täfelchen, die bei 181° zu einer hellen Flüssigkeit schmolzen, aber schon bei 176° anfingen zusammenzusintern.

Zur weiteren Reinigung wurden diese Kryställchen aus sehr verdünntem Alcohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich die Substanz in feinen seideglänzenden Nädelchen. Diese schmolzen glatt bei 182—183°.

Die Ausbeute betrug aus 4 gr Isovaleroin gewöhnlich 3 gr an Rohprodukt, welche annähernd 1,5 gr analysenreine Substanz lieferten. Auch in Wasser ist die Verbindung, wenn auch sehr schwer, löslich.

Da die aus Alcohol gewonnenen Krystalle ihren Glanz verloren, so wurde eine Bestimmung des event. Gewichtsverlustes bei 100° gemacht. Die Substanz verlor nichts an Gewicht, färbte sich aber oberflächlich etwas gelb.

Die Analyse gab stimmende Werthe.

I. 0,2635 gr lieferten

0,6515 gr CO^2 = 0,17768 gr C = 67,43 %

und 0,2465 gr H^2O = 0,02744 gr H = 10,41 %

II. 0,1892 gr gaben bei 22° und 758 mm Druck 24,4 ccm N = 0,027567 = 14,56 %

berechnet für $C^{11}H^{20}N^2O$		gefunden I.	gefunden II.
C =	131,67 = 67,29	67,43	—
H =	20,00 = 10,22	10,41	—
N =	28,02 = 14,32	—	14,56
O =	15,96 = 8,15	—	—
	195,65 99,98		

Der Name der Verbindung ist gemäss der angewandten Bezeichnung:

„*Diisobutylacetylenmonoureid*“.

Verhalten von Isovaleroin gegen Hydroxylamin.

Wie am Schlusse der Untersuchung über das Butyroin bemerkt wurde, hatte schon Münichmeyer das Oxim des letzteren unter den Händen. Ich hatte den Körper nicht dargestellt, jedoch habe ich versucht, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Isovaleroin zu dem Oxim des letzteren zu gelangen. Ich verfuhr nach der Methode von V. Meyer[1]).

5 gr Isovaleroin wurden mit einer wässerigen Lösung von 2 gr salzsaurem Hydroxylamin und 1,2 gr Natriumcarbonat versetzt, und soviel Alcohol zugegeben, dass eine klare Lösung entstand. Diese wurde nun 8 Tage stehen gelassen und nach dieser Zeit der Alcohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Es resultirte ein bräunliches auf dem Wasser schwimmendes Oel, welches nach mehreren Tagen zu einer noch viel Oel einschliessenden Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf unglasirtem Porzellan getrocknet und auf diese Weise das anhaftende Oel soviel als möglich entfernt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,5 gr. Aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt, erhielt ich die Substanz in schönen glänzenden Krystallblättchen, die bei 128° schmolzen. Die Verbindung ist sowohl in Natronlauge als auch in Salzsäure löslich, zeigt also hierin den Charakter der meisten Oxime.

Die Analysen gaben sehr gut stimmende Zahlenwerthe.

I. 0,1822 gr Substanz lieferten
0,4284 gr CO^2 = 0,11681 gr C = 64,11 %
und 0,1883 gr H^2O = 0,02097 gr H = 11,50 %
II. 0,1966 gr gaben bei 24° und 758 mm Druck 13,3 ccm N = 0,01489 gr = 7,58 %

1) B. B. **XVI** (1883) 500.

	berechnet für $C^{10}H^{21}NO^2$		gefunden I.	II.
C =	119,70	= 64,13	64,11	—
H =	21,00	= 11,25	11,50	—
N =	14,01	= 7,50	—	7,58 %
O =	31,92	= 17,10	—	—
	186,63	99,98		

Die Constitution dieser Verbindung dürfte wohl durch die Formel:

$$C^4H^9C(NOH)—CH(OH)C^4H^9$$

ihren Ausdruck finden.

Diisobutylglycolsäure.

$(C^4H^9)^2C(OH)COOH$.

Klinger und Schmitz haben schon gezeigt, dass das Isovaleroin, ebenso wie das Butyroin in eine Säure übergeht. Die Darstellungsweise ist die nämliche wie die der Dipropylglycolsäure, nur erhält man die Säure beim Ansäuern der alkalischen Lösung sofort oder doch nach kurzer Zeit im krystallisirten Zustande. Aus der Mutterlauge erhält man dann beim Ausschütteln mit Aether immer noch eine geringe Menge der Säure. Das so erhaltene Rohprodukt riecht stark nach Valeriansäure, die sich bei der Darstellung nebenher bildet; durch längeres Liegenlassen im Vacuum kann dieselbe entfernt werden. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt hieraus in langen, biegsamen, seideglänzenden Nädelchen, die einen Schmelzpunkt von 119,5—120° zeigten. Klinger und Schmitz fanden für ihre, von Valeriansäure wohl nicht hinreichend befreite Säure, den Schmelzpunkt 114°. Auch diese Säure sublimirt beim Schmelzen. Sie gibt ein in Wasser leicht

lösliches Silbersalz und ein wenig charakteristisches Bariumsalz. Leider waren auch hier die Ausbeuten sehr schlechte; als Frucht mehrwöchentlicher Arbeit erhielt ich etwa im ganzen 2 gr Rohprodukt.

Die Analyse lieferte auf die Formel $(C^4H^9)^2C(OH)$-COOH stimmende Zahlen:

I. 0,1614 gr Substanz gaben
0,3736 gr CO^2 = 0,1019 gr C = 63,13 %
und 0,1545 gr H^2O = 0,01721 gr H = 10,66 %

II. 0,1117 gr Substanz gaben
0,2587 gr CO^2 = 0,070551 gr C = 63,16 %
und 0,1062 gr H^2O = 0,011822 gr H = 10,58 %

III. 0,0882 gr Substanz gaben
0,2059 gr CO^2 = 0,05615 gr C = 63,66 %
und 0,0867 gr H^2O = 0,00966 gr H = 10,95 %

berechnet für $C^{10}H^{20}O^3$		gefunden I.	II.	III.
C = 119,70	= 63,81 %	63,13	63,16	63,66
H = 20,00	= 10,66	10,66	10,58	10,95
O = 47,88	= 25,52	—	—	—
187,58	99,99			

Ein Reduktionsversuch, den ich mit 0,9 gr Diisobutylglycolsäure mittelst Jodwasserstoffsäure von 1,9 sp. G. anstellte, lieferte eine geringe Menge einer krystallisirenden Säure, jedoch nicht soviel, dass ich eine Untersuchung damit hätte vornehmen können. Ich werde wohl demnächst Gelegenheit haben, auf diesen Versuch zurückzukommen.

Einwirkung von metallischem Natrium auf Isobutyrylchlorid.

Der Vollständigkeit halber wurde auch das Isobutyrylchlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Einwirkung des Natriums auf dasselbe verlief in der beim Butyrylchlorid geschilderten Weise. Die ätherische Lösung des Reactionsproduktes wurde ebenfalls mit Sodalösung und hierauf mit Wasser geschüttelt und dann der Aether abdestillirt. Der abdestillirte Aether war gelb gefärbt, wahrscheinlich in Folge einer nebenher gebildeten flüchtigen Substanz, deren Menge jedoch, als der Aether langsam an der Luft verdunstet war, eine sehr geringe war.

Das Reaktionsprodukt stellte ein gelbliches Oel dar und wurde direkt auf das Verseifungsprodukt verarbeitet.

45 gr gaben mit 19 gr Kalihydrat in der schon angegebenen Weise verseift 18 gr eines stark campferartig riechenden, schwach gelblich gefärbten Oeles, neben Isobuttersäure, ebenfalls 18 gr, vom Siedepunkte 152—154°. Das so erhaltene Verseifungsprodukt wurde nun unter vermindertem Druck destillirt. Hierbei ging zwischen 70—80° bei 14 mm Druck ein ganz schwach gefärbtes Oel über, welches der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Auf diese Weise erhielt ich eine zwischen 75—77° bei 14 mm Druck siedende Fraktion, die zur Analyse benutzt wurde.

0,3262 gr Substanz lieferten
0,7951 gr CO^2 = 0,21685 gr C = 66,47 %
und 0,3238 gr H^2O = 0,03596 gr H = 11,02 %

berechnet für $C^8H^{16}O^2$		gefunden
C = 95,76	= 66,65 %	66,47 %
H = 16,00	= 11,14	11,02 %
O = 31,92	= 22,21	
143,68	100,00	

Die Analyse ergab also, dass ein Isomeres des

Butyroins vorlag, welches demgemäss *Isobutyroin* zu benennen ist.

Condensationsprodukte des Isobutyroins mit Harnstoff und Thioharnstoff.

Thioharnstoffcondensationsprodukt.

$$\begin{matrix} C^3H^7C-N-H \\ \| \quad \rangle CSH \\ C^3H^7C-N \end{matrix}$$

Auch das Isobutyroin lässt sich leicht mit Thioharnstoff condensiren. 2,5 gr Isobutyroin mit 1,32 gr Thioharnstoff und 2 ccm Alcohol im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, gaben nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Aether 1,7 gr Ausbeute. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt aus absolutem Alcohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die Verbindung stellte so kleine, weisse, harte Nädelchen dar, die bei 290° noch nicht schmolzen.

Eine angestellte Schwefelbestimmung stimmte auf die Formel.

0,2443 gr Substanz lieferten

0,3122 gr $BaSO^4 = 0{,}0429$ gr $S = 17{,}56\,\%$

berechnet für $C^9H^{16}N^2S$	gefunden
$S = 17{,}40\,\%$	$17{,}56\,\%$

Hiernach wäre die Verbindung zu bezeichnen als $a\beta$-Diisopropylglyoxalin-μ-sulfhydrat.

Harnstoffcondensationsprodukt.

$$\begin{matrix} C^3H^7C-NH \\ \| \quad \rangle CO \\ C^3H^7C-NH \end{matrix}$$

Wenn man Isobutyroin (4 gr) mit Harnstoff (1,6 gr)

und 4 ccm Alcohol im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so enthält die Röhre nach dem Erkalten einen Krystallbrei, welcher aus grösseren Nädelchen besteht. Dieselben wurden, nachdem sie auf porösem Thon getrocknet worden waren, aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt. So erhielt ich die Verbindung in schönen, glänzenden, harten Nädelchen, die bei 265° noch nicht schmolzen.

Die Analyse bestätigte die Annahme.

I. 0,2256 gr Substanz lieferten

0,5315 gr CO^2 = 0,14495 gr C = 64,25 %

und 0,1998 gr H^2O = 0,02225 gr H = 9,86 %

II. 0,3206 gr Substanz gaben bei 21° und 758 mm Druck

46,6 ccm Stickstoff = 16,50 %

berechnet für $C^9H^{16}N^2O$		gefunden I.	gefunden II.
C = 107,73	= 64,23	64,25	—
H = 16,00	= 9,54	9,86	—
N = 28,02	= 16,70	—	16,50 %
O = 15,96	= 9,51	—	—
167,71	99,98		

Dieser Körper wäre mit dem Namen

„Diisopropylacetylenmonoureid“

zu belegen.

Es dürfte wohl nach diesen Thatsachen unzweifelhaft sein, dass auch der als *„Isobutyroin“* bezeichnete Körper eine dem Benzoin ähnlich constituirte Verbindung ist.

Schlussbetrachtungen und Zusammenstellung der Resultate.

Aus den im vorhergehenden mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die Einwirkung von Natrium auf Säurechloride keineswegs so einfach verläuft, wie Gerhardt und nach ihm Freund, Brühl und Briegel angenommen haben. Als Produkt dieser Einwirkung habe ich in den drei von mir untersuchten Fällen Ester von ungesättigten Glycolen erhalten. Dies entspricht völlig dem, was Klinger und Schmitz in vorläufigen Mittheilungen bereits angenommen hatten.

Für die Einwirkung von Natrium auf Säurechloride lässt sich nun die nachstehende allgemeine Formel aufstellen.

$$4R{\cdot}COCl + 4Na = 4NaCl + \begin{matrix} RC-O-CO-R \\ \| \\ RC-O-CO-R \end{matrix}$$

Dies ist beim *Benzoylchlorid*, *Butyrylchlorid*, *Isovalerylchlorid* nachgewiesen und beim Isobutyrylchlorid zum wenigsten ungemein wahrscheinlich gemacht worden.

I. Es entstehen demnach:

1) aus dem *Benzoylchlorid*

„Diphenylacetylenglycoldibenzoat“

$$\begin{matrix} C^6H^5-C-O-CO-C^6H^5 \\ \| \\ C^6H^5-C-O-CO-C^6H^5 \end{matrix}$$

vom Schmelzpunkte 156°;

2) aus dem *Butyrylchlorid*:

„Dipropylacetylenglycoldibutyrat“

$$\begin{matrix} C^3H^7C-O-CO-C^3H^7 \\ \| \\ C^3H^7C-O-CO-C^3H^7 \end{matrix}$$

vom Siedepunkte 119—130° bei 13 mm Druck;

3) aus dem *Isovalerylchlorid*:

„Diisobutylacetylenglycoldiisovaleriat“

$$\begin{array}{l} C^4H^9C-O-CO-C^4H^9 \\ \quad\;\; \| \\ C^4H^9C-O-CO-C^4H^9 \end{array}$$

vom Siedepunkte 145—155° bei 13 mm Druck;

4) aus dem Isobutyrylchlorid:

„Diisopropylacetylenglycoldiisobutyrat“

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CHC-O-CO-CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CHC-O-CO-CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \end{array}$$

II. Durch Verseifung dieser Ester entstehen die den angewendeten Säurechloriden entsprechenden Säuren neben substituirten Acetylenglycolen

$$\begin{array}{l} R-CO-CO-R \\ \quad\;\; \| \\ R-CO-CO-R \end{array} + 2H^2O = 2RCOOH + \begin{array}{l} RC-OH \\ \quad\;\; \| \\ RC-OH \end{array}$$

Die Acetylenglycole lagern sich jedoch im Momente des Freiwerdens nach der Erlenmeyer'schen Regel [1]) sofort zu Ketonalcoholen um:

$$\begin{array}{l} R-C-OH \\ \quad\;\; \| \\ R-C-OH \end{array} = \begin{array}{l} R-C=O \\ \quad\;\; | \\ R-CH-OH \end{array}$$

Aus dem *Isobenzil* bildet sich demgemäss Benzoesäure und *Benzoin*; aus dem sog. *Dibutyryl*, Buttersäure und *Butyroin*, (Siedepunkt 80—110° bei 13 mm Druck); aus dem sog. *Divaleryl* Isovaleriansäure und *Isovaleroin* (S. P. 95—105° bei 13 mm Druck); aus dem Diisobutyryl, wie ich die Verbindung der Kürze halber nennen will, Isobuttersäure und *Isobutyroin* (S. P. 75—77° bei 14 mm Druck).

III. Diese Ketonalcohole werden durch Phenylhydrazin, wie dies von E. Fischer [2]) bei den Zucker-

1) B. B. **XIII** (1880) 309.

2) loco citato.

arten ja oft beobachtet worden ist, unter Oxydation in die den wahren *a*-Diketonen entsprechenden Osazone übergeführt:

$$\begin{array}{l} R-CO \\ \quad | \\ R-CHOH \end{array} + 2C^6H^5NH-NH^2 =$$

$$\begin{array}{l} R-C=N-NHC^6H^5 \\ \quad | \\ R-C=N-NHC^6H^5 \end{array} + 2H^2O + H^2$$

Das Osazon aus Butyroin schmilzt bei 138°, das aus Isovaleroin bei 163°.

IV. Bei der Einwirkung von Thioharnstoff auf die Ketonalcohole entstehen die sich bei hoher Temperatur zersetzenden substituirten Glyoxalin-μ-sulfhydrate

$$\begin{array}{l} R-C-NH \\ \quad \| \qquad \rangle C-SH \\ R-C-N \end{array}$$

die sich wie Säuren verhalten.

V. Harnstoff führt die Ketonalcohole in substituirte Acetylenmonoureide über von der Formel

$$\begin{array}{l} R-C-NH \\ \quad \| \qquad \rangle C=O \\ R-C-NH \end{array}$$

VI. Durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und wässerigem Alkali gehen die Ketonalcohole in disubstituirte Glycolsäuren über

$$\begin{array}{l} R-CO \\ \quad | \\ R-CHOH \end{array} + KOH + O = \begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ R \end{array} C(OH)COOK + H^2O.$$

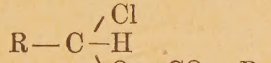
Bei meinen Versuchen bedeutet R entweder *Normalpropyl* $C^3H^7 = CH^3CH^2CH^2-$ oder

Isopropyl $C^3H^7 = \begin{array}{l} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^3 \end{array} CH-$

oder *Isobutyl* $C^4H^9 = \begin{array}{l} CH^3 \\ \diagdown \\ CH^3 \end{array} CH-CH^2-$

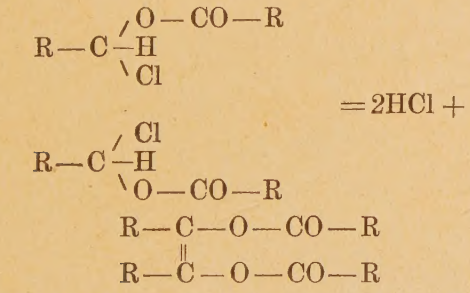
Der *innere Verlauf* der Einwirkung von Natrium auf Säurechloride bleibt allerdings noch unaufgeklärt. Es ist denkbar, dass er sich in folgender Weise abspielt. Das Chlorid wird durch den Wasserstoff, zu dessen Bildung bei diesen Versuchen immer Gelegenheit sein wird, zum *Aldehyd* reducirt. Dieser verbindet sich nun mit dem Chlorid zu einer Verbindung, ähnlich der, die Claisen[1]) aus Benzoylbromid und Benzaldehyd erhalten und genauer untersucht hat.

Diesen Verbindungen würde die allgemeine Formel



zukommen.

Zwei Molecüle derselben könnten sich dann unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure zu dem Glycolester vereinigen:



Leider blieb mir nicht Zeit übrig, die Vermuthung durch den Versuch auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

---

1) B. B. XIV (1881) 2474.